

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Februar 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/011406 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 7/08,
B01D 3/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007991

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 620.2 24. Juli 2002 (24.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ADRIAN, TILL [DE/DE]; Littersheimer Weg 25, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE). HILL, Thomas [DE/DE]; Karl-Dillinger-Str. 41, 67051 Ludwigshafen (DE). KINDLER, Klaus [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 6a, 67376 Harthausen (DE). HEIDA, Bernd [DE/DE]; Speyerer Strasse 26, 67158 Ellerstadt (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

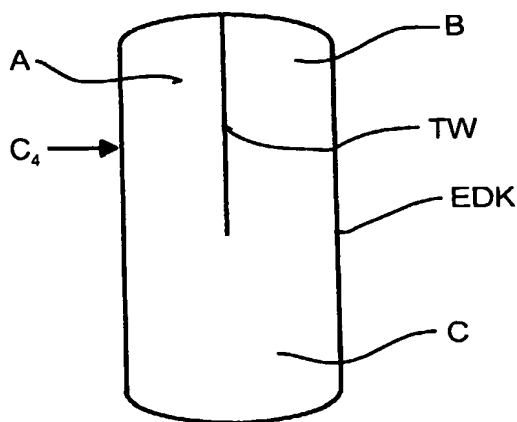
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR SEPARATING A C₄ CUT(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR AUFTRENNUNG EINES C₄-SCHNITTES

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for separating a C₄ cut (C₄) by means of extractive distillation using a selective solvent (LM) in an extractive distillation column (EDK). A separating wall (TW), forming a first partial region (A), a second partial region (B) and a lower common column region (C), is arranged in the longitudinal direction of the extractive distillation column (EDK). According to said method, a head flow (C₄H₁₀) comprising butane is separated from the first partial region (A), a head flow (C₄H₈) comprising butene is separated from the second partial region (B), and a flow (C₄H₆) comprising the hydrocarbons from the C₄ cut is separated from the lower common column region (C), said hydrocarbons dissolving more easily in the selective solvent (LM) than the butane and the butene.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes (C₄) durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) in einer Extraktivdestillationskolonne (EDK) vorgeschlagen, wobei in der Extraktivdestillationskolonne (EDK) in Längsrichtung

derselben eine Trennwand (TW) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches (C) angeordnet ist, und dass aus dem ersten Teilbereich (A) ein die Butane umfassender Kopfstrom (C₄H₁₀), aus dem zweiten Teilbereich (B) ein die Butene umfassender Kopfstrom (C₄H₈) und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) ein die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfassender Strom (C₄H₆) abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene.

WO 2004/011406 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes

5

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationskolonne.

- 10 Der Begriff C₄-Schnitt bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül. C₄-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten, üblicherweise in Steamcrackern oder FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking) einer Petroleumfraktion wie verflüssig-
- 15 katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C₄-Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, darunter Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt von C₄-Schnitten aus Steamcrackern im allgemeinen 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere
- 20 30 bis 60 Gew.-%, während der Gehalt an Vinylacetylen und Ethylacetylen im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

Die Auftrennung von C₄-Schnitten ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Da-

25 her wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, d.h. eine Destillation unter Zugabe eines selektiven Lösungsmittels (auch als Extraktionsmittel bezeichnet), das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht.

30

Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Auftrennung von C₄-Schnitten mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln bekannt. Ihnen ist gemeinsam, dass sich durch Gegenstromführung des aufzutrennenden C₄-Schnittes in Dampfform mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel bei geeigneten thermodynamischen Bedingungen,

35 in der Regel bei niedrigen Temperaturen, häufig im Bereich von 20 bis 80°C und bei moderaten Drücken, häufig bei Normaldruck bis 6 bar, das selektive Lösungsmittel mit den

Komponenten aus dem C₄-Schnitt belädt, zu denen es eine höhere Affinität hat, wogegen die Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, in der Dampfphase verbleiben und als Kopfstrom abgezogen werden. Aus dem beladenen Lösungsmittelstrom werden anschließend unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und/oder niedrigerem Druck gegenüber dem ersten Verfahrensschritt in einem oder mehreren weiteren Verfahrensschritten die Komponenten fraktioniert aus dem selektiven Lösungsmittel, freigesetzt.

Häufig wird die Extraktivdestillation von C₄-Schnitten in der Weise gefahren, dass die Komponenten des C₄-Schnittes, für die das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität als für 1,3-Butadien hat, insbesondere die Butane und die Butene, im Wesentlichen in der Gasphase verbleiben, wogegen 1,3-Butadien sowie weitere Kohlenwasserstoffe, für die das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität als für 1,3-Butadien hat, vom selektiven Lösungsmittel im Wesentlichen vollständig absorbiert werden. Die Gasphase wird als Kopfstrom abgezogen und häufig als Raffinat 1 bezeichnet. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der DE-A 198 188 10 beschrieben, wobei das Raffinat 1 der in den Figuren 1 und 2 mit Gbc bezeichnete Kopfstrom der Extraktivdestillationskolonne E I ist.

Für die weitere Verwertung des Raffinats 1 ist es jedoch in der Regel wirtschaftlicher, wenn die Butane und die Butene jeweils als getrennte Ströme vorliegen. Die in den nachfolgenden Stufen für die Weiterverarbeitung der Butene eingesetzten Apparate werden dadurch kleiner und Butane können direkt als wertvoller Cracker-Feed gewonnen werden.

Daher schlägt die DE-A 102 193 75 ein Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes durch Extraktivdestillation vor, wonach Butane und Butene in jeweils getrennten Strömen erhältlich sind. Hierfür sind jedoch zwei Verfahrensstufen erforderlich, wobei in einer ersten Verfahrensstufe I in einer Waschzone ein die Butane enthaltender Kopfstrom und in einer zweiten Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone ein die Butene enthaltender Kopfstrom abgezogen wird.

Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes, insbesondere wirtschaftlicheres, mit geringerem Energieverbrauch durchführbares Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes in 1,3-Butadien, Butene und Butane als jeweils getrennte Ströme durch Extraktivdestillation sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationskolonne zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch ein kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel in einer Extraktivdestillationskolonne gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in der Extraktivdestillationskolonne in Längsrichtung derselben eine Trennwand unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches angeordnet ist, und dass aus dem ersten Teilbereich ein die Butane umfassender Kopfstrom, aus dem zweiten Teilbereich ein die Butene umfassender Kopfstrom und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich ein die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfassender Strom abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich als die Butane und die Butene sind.

Durch die Erfindung wird somit ein Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes durch Extraktivdestillation sowie eine geeignete Extraktivdestillationskolonne zur Verfügung gestellt, wonach die Abtrennung von Butanen und Butenen als jeweils getrennte Kopfströme einer einzigen Extraktivdestillationskolonne ermöglicht wird.

Erfindungsgemäß wird die Extraktivdestillation in einer Trennwandkolonne durchgeführt, in der eine Trennwand unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches angeordnet ist.

Trennwandkolonnen werden in bekannter Weise für komplexere Trennaufgaben, in der Regel für Gemische von mindestens drei Komponenten, wobei die Einzelkomponenten jeweils in reiner Form erhalten werden sollen, eingesetzt. Sie weisen eine Trennwand auf, das heißt ein in der Regel in Kolonnenlängsrichtung ausgerichtetes ebenes Blech, das eine Quervermischung der Flüssigkeits- und Brüdenströme in Teilbereichen der Kolonne unterbindet.

Vorliegend wird eine besonders ausgestaltete Trennwandkolonne eingesetzt, deren Trennwand bis zum obersten Punkt der Kolonne durchgezogen ist und die somit eine Vermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen lediglich im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich gestattet. Der sogenannte erste und zweite Teilbereich sind durch die Trennwand voneinander getrennt.

Je nach Zusammensetzung des der Extraktivdestillationskolonne zugeführten C₄-Schnittes sowie der vorgegebenen Spezifikationen für die in der Extraktivdestillationskolonne abzutrennenden Fraktionen kann die Länge der Trennwand sowie die horizontale Lage dersel-

ben in der Extraktivdestillationskolonne unterschiedlich ausgestaltet sein. So ist es beispielsweise möglich, die Trennwand mittig oder außermittig anzuordnen.

Erfindungsgemäß wird aus dem ersten Teilbereich der als Trennwandkolonne ausgebildeten Extraktivdestillationskolonne ein die Butane umfassender Kopfstrom und aus dem zweiten Teilbereich ein die Butene umfassender Kopfstrom abgezogen. Aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich wird ein Strom abgezogen, der die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfasst, der im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene.

Für die vorliegende Trennaufgabe sind selektive Lösungsmittel geeignet, deren Affinität zu Kohlenwasserstoffen mit Einfachbindungen in Richtung zu Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen und weiter zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen zunimmt, bevorzugt dipolare, besonderes bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel. Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon, im Folgenden abgekürzt als NMP bezeichnet. Im allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol und insbesondere NMP.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von NMP mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Colösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

Besonders geeignet ist NMP, bevorzugt in wässriger Lösung, vorteilhaft mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

Als C₄-Schnitt für den Einsatz im vorliegenden Verfahren kann vorteilhaft ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, das durch thermisches Spalten einer Petro-

leumfraktion erhalten wurde. Ein derartiges Gemisch weist typischerweise Zusammensetzungen in Gew.-% in den nachstehenden Bereichen auf:

	1,3-Butadien	10 bis 80
5	Butene	10 bis 60
	Butane	5 bis 40
	sonstige C ₄ -Kohlenwasserstoffe und sonstige Kohlenwasserstoffe, insbesondere C ₃ - und C ₅ -Kohlenwasserstoffe	0,1 bis 5 0 bis maximal 5.

10

Die Erfindung ist jedoch nicht eingeschränkt bezüglich der einsetzbaren C₄-Schnitte. Beispielsweise sind auch C₄-Schnitte aus sogenannten FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking) einsetzbar, in der Regel eine Zusammensetzung von 20 bis 70 Gew.-% an Butanen, 30 bis 80 Gew.- an Butenen, Rest sonstige C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffe aufweisen.

15

Der C₄-Schnitt wird der Extraktivdestillationskolonne, bevorzugt dem durch die Trennwand abgetrennten ersten Teilbereich derselben dampfförmig oder flüssig zugeführt. Besonders bevorzugt wird der C₄-Schnitt etwa dem mittleren Bereich des ersten Teilbereichs der Extraktivdestillationskolonne zugeführt.

20

Das selektive Lösungsmittel wird als flüssiger Strom auf beide Teilbereiche der Extraktivdestillationskolonne, jeweils in deren oberem Teil, aufgegeben.

25

Bevorzugt wird ein die Butane umfassender Strom als Kopfstrom aus dem ersten Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne dampfförmig abgezogen, in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den ersten Teilbereich aufgegeben, und im Übrigen abgezogen.

30

Entsprechend wird aus dem zweiten Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne ein die Butene umfassender Kopfstrom abgezogen, der bevorzugt in einem Kondensator kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den zweiten Teilbereich aufgegeben und im Übrigen abgezogen wird.

35

Die vorstehend verwendete Formulierung, dass der Kopfstrom aus dem Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne jeweils Butane bzw. Butene umfasst, bedeutet, dass die jeweiligen Ströme, je nach geforderter Spezifikation, überwiegend Butane bzw. Butene umfassen, das heißt in der Regel mindestens 80 Gew.-% Butane bzw. Butene, vorzugsweise

95 bis 99 Gew.-% Butane bzw. Butene. In Einzelfällen können auch Spezifikationen mit Reinheiten oberhalb von 99 Gew.-% Butane bzw. Butene gefordert sein. Die weiteren Komponenten der jeweiligen Kopfströme sind insbesondere Butane im Butenestrom und umgekehrt sowie Spuren weiterer Kohlenwasserstoffe.

5

Erfindungsgemäß wird aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Extraktivdestillationskolonne ein Strom abgetrennt, der die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfasst, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene.

- 10 Hierbei ist es bevorzugt möglich, den Strom, der die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfasst, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene als Seitenstrom aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich und das selektive Lösungsmittel als Sumpfstrom abzuziehen. In dieser Verfahrensführung ist somit im unteren Teil des unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs der Extraktivdestillationskolonne ein
- 15 Desorptionsschritt zur Abtrennung der Kohlenwasserstoffe aus dem damit beladenen Lösungsmittel mit integriert. Es ist jedoch gleichermaßen möglich, den Desorptions-Verfahrensschritt in einem von der Extraktivdestillationskolonne getrennten Apparat durchzuführen, das heißt zunächst aus der Extraktivdestillationskolonne als Sumpfstrom die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich
- 20 sind als die Butane und die Butene gemeinsam mit dem selektiven Lösungsmittel als Sumpfstrom abzutrennen.

- Der Ausgestaltung der Extraktivdestillationskolonne als Trennwandkolonne ist eine Anordnung von zwei oder mehreren, insbesondere von zwei oder drei thermisch gekoppelten
- 25 Kolonnen äquivalent. Der Energiebedarf ist hierbei der entsprechenden Trennwandkolonne vergleichbar. Die Erfindung umfasst somit auch sämtliche apparativen Varianten, wonach die Extraktivdestillationskolonne nicht als Trennwandkolonne, sondern als zwei oder mehrere, insbesondere als zwei oder drei thermisch gekoppelte Kolonnen ausgebildet ist.

- 30 Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der in der Extraktivdestillationskolonne einsetzbaren trennwirksamen Einbauten.

- Die Anzahl der theoretischen Trennstufen im Bereich der Trennwand ist insbesondere von der Zusammensetzung des zugeführten C₄-Schnittes, dem eingesetzten Lösungsmittel, so-
- 35 wie von den geforderten Spezifikationen für den die Butane und den die Butene umfassenden Kopfstrom abhängig. Bevorzugt können in der Extraktivdestillationskolonne im Be-

reich der Trennwand 10 bis 80 theoretische Trennstufen, insbesondere 25 theoretische Trennstufen angeordnet sein.

Die Zusammensetzung des zugeführten C₄-Schnittes, das eingesetzte Lösungsmittel sowie die geforderten Spezifikationen für den die Butane sowie für den die Butene umfassenden Kopfstrom sind auch maßgeblich für die Wahl des Zulaufbodens für den C₄-Schnitt, bevorzugt im ersten Teilbereich der Extraktivdestillationskolonne sowie für die Zulaufmengen des im oberen Teil des ersten sowie des zweiten Teilbereichs aufgegebenen selektiven Lösungsmittels.

Vorteilhaft ist am Kopf der Extraktivdestillationskolonne, in jedem der Teilbereiche derselben, jeweils ein Kondensator für die Brüdenströme angeordnet.

Es ist vorteilhaft möglich, in der Extraktivdestillationskolonne zusätzlich eine Selektivhydrierung in heterogener Katalyse mit Wasserstoff der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchzuführen. Hierfür ist es erforderlich, geeignete Einbauten in der Extraktivdestillationskolonne vorzusehen, die mit heterogenen Katalysatoren bestückt sind sowie einen Wasserstoffstrom in die Kolonne einzuleiten, bevorzugt unterhalb der Zuführung des C₄-Schnittes, in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Extraktivdestillationskolonne.

Der im vorliegenden Verfahren die Butene, das heißt 1-Buten, 2-Butene (cis und trans) und Isobuten umfassende Strom kann in unterschiedlichen Verfahren weiterverarbeitet werden.

Der in den nachfolgenden Ausführungen in Verbindung mit der Kennzeichnung von Strömen verwendete Begriff "überwiegend umfassend" bedeutet, dass die Ströme mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% der jeweils angegebenen Hauptkomponente enthalten.

Vorteilhaft kann die Weiterverarbeitung zu Isobuten als einzigem Wertprodukt oder zusätzlich zu einem 1-Buten oder einem 2-Butene umfassenden Wertprodukt erfolgen.

Hierfür ist es in einer ersten Verfahrensvariante möglich, die Weiterverarbeitung in einer Reaktivdestillationskolonne zu einem überwiegend Isobuten umfassenden Strom und einem überwiegend 2-Butene umfassenden Strom durchzuführen, wobei in der Reaktivdestillationskolonne 1-Buten- zu 2-Butenen hydroisomerisiert wird und der überwiegend Iso-

buten umfassende Strom als Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne und der überwiegend 2-Butene umfassende Strom als Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne abgezogen wird.

- 5 In einer weiteren Verfahrensvariante wird der die Butene umfassende Strom einer selektiven Veretherung des Isobutens und Auftrennung in einen den Isobutenether umfassenden Strom und in einen 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom unterworfen wird und der 1-Buten und die 2-Butene umfassende Strom anschließend durch Gasphasenisomerisierung der 2-Butene zu einem überwiegend 1-Buten umfassenden Strom oder durch Hydroisomerisierung des 1-Butens zu einem überwiegend 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet.

Es ist auch möglich, die Weiterverarbeitung durch Skelettisomerisierung von 1-Buten und 2-Butenen zu Isobutenen durchzuführen, wobei ein überwiegend Isobuten umfassender Strom erhalten wird.

Die Weiterverarbeitung des nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen, Butene umfassenden Stromes ist auch in der Weise möglich, dass kein Isobuten als Wertprodukt angestrebt, wird sondern dass die Weiterverarbeitung durch eine der nachfolgend aufgeführten Verfahrensvarianten durchgeführt wird:

In einer Verfahrensvariante wird Isobuten abgetrennt und durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom aufgearbeitet.

- 25 In einer weiteren Variante wird Isobuten abgetrennt und durch Hydrierung zu einem überwiegend Isobutan umfassenden Strom weiterverarbeitet, der vorzugsweise einem Cracker zugeführt oder durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend n-Butan umfassenden Strom und Dehydrierung desselben zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet wird.

Es ist auch möglich, aus dem die Butene umfassenden Strom das Isobuten selektiv zu den entsprechenden C₈-Kohlenwasserstoffen zu dimerisieren. Die C₈-Kohlenwasserstoffe können anschließend in einer einfachen Destillation von einem 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom abgetrennt werden.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der aus der Extraktivdestillationskolonne abgezogene Strom, der die im selektiven Lösungsmittel besser als die Butane und die Bu-

tene löslichen Kohlenwasserstoffe umfasst, destillativ weiter aufgearbeitet. Dabei wird der aus der Extraktivdestillationskolonne abgezogene Strom, der die im selektiven Lösungsmittel besser als die Butane und Butene löslichen Kohlenwasserstoffe umfasst, einer ersten Destillationskolonne zugeführt, worin er in einen Kopfstrom aufgetrennt wird, umfassend 5 1,3-Butadien, Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser, sowie in einen Sumpfstrom, umfassend 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Acetylene sowie gegebenenfalls weitere Schwersieder, wobei der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom der Destillationskolonne dergestalt geregelt wird, dass er mindestens so hoch ist, dass er die Acetylene außerhalb des selbst zersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt. Der Kopfstrom 10 der ersten Destillationskolonne wird einer zweiten Destillationskolonne zugeführt und in der zweiten Destillationskolonne in einen Kopfstrom, umfassend Propin, gegebenenfalls weitere Leichtersieder und gegebenenfalls Wasser und in einen Sumpfstrom, umfassend Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt.

15 Der der destillativen Aufarbeitung zugeführte Strom umfasst überwiegend 1,3-Butadien und wird daher als Roh-1,3-Butadien-Strom bezeichnet.

Die Zusammensetzung des Roh-1,3-Butadienstromes ist abhängig von der Zusammensetzung des C₄-Schnittes, der der Extraktivdestillation zugeführt wurde und umfasst in der 20 Regel die gesamten Acetylene, das gesamte 1,2-Butadien, 30 bis 70 % des cis-2-Butens sowie mindestens 99 % des 1,3-Butadiens aus dem C₄-Schnitt.

Dabei werden vorliegend die niedriger als 1,3-Butadien siedenden Kohlenwasserstoffe als Leichtsieder und die höher als 1,3-Butadien siedenden Kohlenwasserstoffe als Schwersieder 25 bezeichnet. Ein typischer Leichtsieder ist Propin, Schwersieder sind überwiegend Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung, im Folgenden als Acetylene bezeichnet, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen).

Der vorliegend in Verbindung mit der Zusammensetzung von bei der destillativen Aufarbeitung erhaltenen Strömen verwendete Begriff "gegebenenfalls" bedeutet, dass die danach 30 aufgeführten Komponenten, je nach konkreter Verfahrensführung, insbesondere je nach Zusammensetzung des eingesetzten C₄-Schnittes, des eingesetzten Lösungsmittels und/oder eingesetzter Hilfsstoffe in den jeweiligen Strömen vorhanden sein können.

35 Die destillative Abtrennung der Acetylene und des 1,2-Butadiens aus dem Roh-1,3-Butadien ist aufgrund der hohen Reaktivität derselben sowie aufgrund der geringen Unterschiede in relativen Flüchtigkeiten der den Roh-1,3-Butadien-Strom bildenden Kompo-

ten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Es wurde jedoch überraschend gefunden, dass die destillative Abtrennung der Acetylene und des 1,2-Butadiens mit vertretbarem energetischem Aufwand möglich ist und dabei gleichzeitig eine sichere Verfahrensführung gewährleistet werden kann, indem die Acetylene und das 1,2-Butadien als Sumpfstrom aus einer Destillationskolonne abgezogen werden, und dabei mit 1,3-Butadien außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt werden. Hierfür ist in der Regel eine Verdünnung des Sumpfstromes auf unterhalb von 30 Mol-%, Acetylene ausreichend.

- 5 Nach einer bevorzugten Verfahrensführung wird somit der aus der Extraktivdestillationskolonne oder einer nachgeschalteten Desorptionskolonne abgezogene Roh-1,3-Butadien-Strom in einer Destillationskolonne einer bezüglich 1,3-Butadien unscharfen destillativen Auftrennung unterworfen, wobei die Acetylene als Sumpfstrom abgezogen werden, der mit 1,3-Butadien außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt ist. Im Übrigen wird Butadien, gemeinsam mit Propin und gegebenenfalls weiteren Leichtsiedern, als Kopfstrom der Destillationskolonne abgezogen.

- 20 Der Kopfstrom der Destillationskolonne wird bevorzugt in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf erneut auf die Kolonne aufgegeben und im Übrigen einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, und darin in einen Kopfstrom aufgetrennt, der Propin und gegebenenfalls weitere Leichtsieder umfasst und in einen Sumpfstrom, umfassend Rein-1,3-Butadien.

- 25 In beiden vorstehend beschriebenen Destillationskolonnen können grundsätzlich alle für Butadien-Destillationen üblichen trennwirksamen Einbauten eingesetzt werden. Aufgrund ihrer geringeren Verschmutzungsneigung sind Böden besonders geeignet.

- 30 Der Begriff Rein-1,3-Butadien bezeichnet vorliegend einen Strom mit einem Gehalt von mindestens 99 Gew.-% 1,3-Butadien, bevorzugt von mindestens 99,6 Gew.-% 1,3-Butadien, Rest Verunreinigungen, insbesondere 1,2-Butadien und cis-2-Buten.

- 35 In einer bevorzugten Verfahrensalternative werden der Sumpfstrom aus der ersten Destillationskolonne und der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne einer Reaktivdestillationskolonne zugeführt, in der in heterogener Katalyse mit Wasserstoff eine Selektivhydrierung der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird, unter Erhalt eines Kopfstromes, umfassend 1,3-Butadien, Butane, Butene sowie Restmengen an nicht-hydrierten Kohlen-

wasserstoffen mit Dreifachbindungen und einen Schwersieder umfassenden Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.

Insbesondere wird Vinylacetylen zum Wertprodukt 1,3-Butadien selektiv hydriert.

5

Der Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne kann bevorzugt in die Extraktivdestillationskolonne rezykliert werden. Es ist jedoch auch möglich, den Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne oder einen Teilstrom desselben aus der Anlage abzuziehen, und weiter zu verarbeiten, beispielsweise in einem Cracker, oder zu verbrennen.

10

Die bevorzugte Verfahrensweise mit der Extraktivdestillation nachgeschalteter Selektivhydrierung der Acetylene ist verfahrenstechnisch insbesondere bezüglich der Auswahlmöglichkeiten für den Katalysator vorteilhaft, da die Selektivhydrierung in einer Verfahrensstufe durchgeführt wird, in der praktisch kein selektives Lösungsmittel mehr im Reaktionsgemisch vorliegt. Würde die Selektivhydrierung dagegen, wie in bekannten Verfahren, in der Extraktivdestillationskolonne und somit in Gegenwart des selektiven Lösungsmittels durchgeführt werden, so wäre die Auswahl des Katalysators erheblich durch das selektive Lösungsmittel eingeschränkt, das die Hydrierung unselektiver machen kann. In der der Extraktivdestillation nachgeschalteten Selektivhydrierung gibt es dagegen keine derartigen Einschränkungen bezüglich der Katalysatora Auswahl.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Extraktivdestillationskolonne zur Auftrennung eines C₄-Schnittes durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel, die dadurch gekennzeichnet ist, dass in Längsrichtung derselben eine Trennwand unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches angeordnet ist, wobei aus dem ersten Teilbereich ein die Butane umfassender Kopfstrom aus dem zweiten Teilbereich ein die Butene umfassender Kopfstrom und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich ein die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfassender Strom abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene.

25

30

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

35

Es zeigen im Einzelnen:

Figur 1 die schematische Darstellung einer Extraktivdestillationskolonne EDK mit Trennwand TW, und

Figur 2 die schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform einer Anlage zur Auftrennung eines C_4 -Schnittes in einer Extraktivdestillationskolonne mit nachgeschalteter destillativer Auftrennung des Roh-1,3-Butadien-Stromes aus der Extraktivdestillationskolonne in zwei Destillationskolonnen und nachgeschalteter Selektivhydrierung.

Die in Fig. 1 schematisch dargestellte Extraktivdestillationskolonne EDK weist eine in Längsrichtung derselben angeordnete Trennwand TW auf, die bis zum obersten Punkt der Extraktivdestillationskolonne EDK durchgezogen ist, und dieselbe in einen ersten Teilbereich A, einen zweiten Teilbereich B sowie einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C aufteilt. Der C_4 -Schnitt C_4 wird der Extraktivdestillationskolonne EDK in deren Teilbereich A zugeführt.

Die in Fig. 2 schematisch dargestellte Anlage zeigt eine Extraktivdestillationskolonne EDK zur Auftrennung eines C_4 -Schnittes (C_4), die in ihrem oberen Teil eine in Längsrichtung angeordnete Trennwand TW aufweist, die die Extraktivdestillationskolonne EDK in einen ersten Teilbereich A, einen zweiten Teilbereich B sowie einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C aufteilt. Der C_4 -Schnitt (C_4) der, wie in der Fig. dargestellt, vorteilhaft in einem Wärmetauscher durch Wärmetausch mit dem selektiven Lösungsmittel LM aufgewärmt, insbesondere verdampft werden kann, wird der Extraktivdestillationskolonne EDK im ersten Teilbereich A derselben zugeführt. Auf beide Teilbereiche A und B wird, jeweils von oben, ein flüssiger Strom des selektiven Lösungsmittels LM aufgegeben, das wie in der Fig. dargestellt, vorteilhaft durch Wärmetausch mit dem C_4 -Schnitt und anschließend in einem Kondensator abgekühlt wird. Aus dem ersten Teilbereich A der Extraktivdestillationskolonne EDK wird ein die Butane umfassender Kopfstrom C_4H_{10} abgezogen, in einem Kondensator K kondensiert, teilweise als Rücklauf auf den ersten Teilbereich A der Extraktivdestillationskolonne EDK wieder aufgegeben und im Übrigen abgezogen. Analog wird aus dem zweiten Teilbereich B der Extraktivdestillationskolonne EDK ein die Butene umfassender Kopfstrom C_4H_8 abgezogen, in einem Kondensator K kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den zweiten Teilbereich B aufgegeben und im Übrigen abgezogen.

Aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C der Extraktivdestillationskolonne EDK wird ein Strom C_4H_6 abgezogen, der die Kohlenwasserstoffe enthält, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene, überwiegend 1,3-Butadien.

- 5 Bevorzugt ist es möglich, wie in Fig. 2 dargestellt, den Strom C_4H_6 einer kurzen Seitenkolonne S zuzuführen, in der destillativ ein das Lösungsmittel umfassender Sumpfstrom abgezogen und der Extraktivdestillationskolonne EDK erneut zugeführt wird. Die kurze Seitenkolonne, deren Einsatz nicht zwingend ist, dient somit der Rückgewinnung von Lösungsmittelspuren aus dem Roh-1,3-Butadienstrom.

10

- Aus dem Sumpf der Extraktivdestillationskolonne EDK wird ein überwiegend das selektive Lösungsmittel LM umfassender Strom abgezogen. Die Wärme des Lösungsmittels wird, je nach konkreten Standortbedingungen der Anlage, insbesondere Verfügbarkeit von Kühlmitteln, Einbindung in andere Anlagen bzw. Weiterverarbeitungsketten, über unterschiedliche Wärmetauscher abgegeben und der abgekühlte Lösungsmittelstrom schließlich in die Extraktivdestillationskolonne EDK, in deren oberen Bereich, rezykliert.

15

- Der Seitenstrom der Extraktivdestillationskolonne EDK, Strom C_4H_6 , vorliegend als Roh-1,3-Butadien-Strom bezeichnet, wird einer ersten Destillationskolonne K I zugeführt, und in derselben in einen Kopfstrom K I-K und einen Sumpfstrom K I-S aufgetrennt. Der Kopfstrom K I-K wird in einem Kondensator K am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben, und im Übrigen abgezogen und einer zweiten Destillationskolonne K II zugeführt. Der Sumpfstrom K I-S wird abgezogen und einer Reaktivdestillationskolonne RDK zugeführt.

25

- In der zweiten Destillationskolonne K II erfolgt eine Auftrennung in einen Kopfstrom K II-K, der in einem Kondensator K kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben und im Übrigen ebenfalls in die Reaktivdestillationskolonne RDK geführt wird. Der Sumpfstrom K II-S der zweiten Destillationskolonne K II wird als Rein-1,3-Butadien-Strom abgezogen.

30

- In der Reaktivdestillationskolonne RDK werden durch Selektivhydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators die Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen hydriert. Es wird ein Kopfstrom RDK-K abgezogen, in einem Kondensator K kondensiert, teilweise erneut auf der Reaktivdestillationskolonne RDK aufgegeben und im Übrigen vorzugsweise, wie in der Fig. dargestellt, in die Extraktivdestillationskolonne EDK rezykliert.

35

Der Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne, Strom RDK-S, der überwiegend Schwersieder enthält, wird aus der Anlage ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

5 Beispiel: Extraktivdestillation

Ein C₄-Schnitt aus einem Steam-Cracker mit der nachstehend in Gew.-% aufgeführten Zusammensetzung wurde einer Extraktivdestillationskolonne, die als Trennwandkolonne mit bis zum obersten Punkt der Kolonne durchgezogener Trennwand ausgebildet war, und die insgesamt 80 theoretische Trennstufen, davon 25 im Bereich der Trennwand aufwies, auf der 68 theoretischen Trennstufe, bei Zählung der Trennstufen von unten, dem in der Zeichnung mit A bezeichneten ersten Teilbereich zugeführt. Als selektives Lösungsmittel wurde NMP mit 8,3 Gew.-% Wasser eingesetzt.

15	Propen	0,02
	Propadien	0,04
	Propin	0,06
	n-Butan	5,74
	i-Butan	2,44
20	n-Buten	13,88
	i-Buten	25,63
	t-Buten-2	4,44
	cis-Buten-2	2,95
	1,3-Butadien	43,81
25	1,2-Butadien	0,14
	1-Butin	0,12
	Vinylacetylen	0,73.

Aus dem ersten Teilbereich A der Extraktivdestillationskolonne EDK wurde ein überwiegend Butane umfassender Kopfstrom abgezogen, der die folgende Zusammensetzung in Gew.-% aufwies:

	Propen	0,19
	n-Butan	62,02
35	i-Butan	27,98
	n-Buten	6,63
	i-Buten	2,71

trans-Buten-2	0,24
H ₂ O	0,23

5 Aus dem Teilbereich B der Extraktivdestillationskolonne wurde ein überwiegend Butene umfassender Kopfstrom mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% abgezogen:

	Propadien	0,07
	n-Butan	0,91
	i-Butan	0,10
10	n-Buten	28,57
	i-Buten	54,55
	trans-Buten-2	9,48
	cis-Buten-2	6,32

15 Gegenüber einem bekannten Verfahren mit gemeinsamer Abtrennung von Butanen und Butenen in einer Extraktivdestillationskolonne und nachfolgender Butane/Butene-Auftrennung in einem zusätzlichen Apparat wurde eine Energieeinsparung von ca. 20 % erreicht.

20 **Beispiel: Destillative Aufarbeitung von Roh-1,3-Butadien**

Ein Roh-1,3-Butadienstrom, der entsprechend dem vorstehend aufgeführten Beispiel Extraktivdestillation aus einem dort aufgeführten C₄-Schnitt erhalten wurde, wurde einer Destillationskolonne mit 80 theoretischen Trennstufen auf der 25. Stufe, bei Zählung der
25 Trennstufen von unten nach oben, zugeführt. Der Roh-1,3-Butadienstrom C₄H₆ hatte die folgende Zusammensetzung in Gew.-%:

	Propin	0,11
	1,3-Butadien	98,58
30	1,2-Butadien	0,30
	1-Butin	0,30
	Vinylacetylen	0,56
	Wasser	0,15.

35 Er wurde in der Destillationskolonne K I in einen Kopfstrom K I-K aufgetrennt, mit nachstehender Zusammensetzung in Gew.-%:

Propin	0,11
1,3-Butadien	99,73
Wasser	0,16

5 sowie in einen Sumpfstrom K I-S, mit nachstehender Zusammensetzung in Gew.-%:

	cis-Buten-2	0,52
	1,3-Butadien	40,0
	1,2-Butadien	15,1
10	1-Butin	13,75
	Vinylacetylen	29,17
	3-Methylbuten-1	0,98
	2-Methylbuten-2	0,48.

15 Der Kopfstrom K I-K der ersten Destillationskolonne K I wurde in einen Abzug (1/7 des Kopfstromes K I-K) und in einen Rücklauf (6/7 des Kopfstromes K I-K) aufgeteilt. Der Abzug wurde einer zweiten Destillationskolonne K II mit 25 theoretischen Trennstufen, auf die 14. Trennstufe zugeführt, und in einen Kopfstrom K II-K mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

20

Propin	79,52
1,3-Butadien	20,0 und
Wasser	0,48

25 sowie einen Sumpfstrom K II-S, umfassend Rein-1,3-Butadien, mit einem Gehalt an 1,3-Butadien von 99,99 %, aufgetrennt. Der Sumpfstrom K II-S wurde als Wertprodukt abgezogen.

30 Nach der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Auftrennung eines C₄-Schnittes in einer Extraktivdestillationskolonne in einen die Butane, die Butene sowie einen Roh-1,3-Butadien umfassenden Strom, mit nachfolgenden destillativer Aufarbeitung des Roh-1,3-Butadienstromes war gegenüber einem bekannten Verfahren, mit Abtrennung von Butanen und Butenen in getrennten Verfahrensstufen, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 102 19 375 beschrieben und mit Abtrennung der Acetylene aus dem Roh-1,3-Butadienstrom durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 101 05 660 beschrieben, der Bedarf an von
35 außen zugeführter Energie um 15 % niedriger.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines C₄-Schnittes (C₄) durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) in einer Extraktivdestillationskolonne (EDK), dadurch gekennzeichnet, dass in der Extraktivdestillationskolonne (EDK) in Längsrichtung derselben eine Trennwand (TW) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches (C) angeordnet ist, und dass aus dem ersten Teilbereich (A) ein die Butane umfassender Kopfstrom (C₄H₁₀), aus dem zweiten Teilbereich (B) ein die Butene umfassender Kopfstrom (C₄H₈) und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) ein die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfassender Strom (C₄H₆) abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt (C₄) umfassende Strom (C₄H₆), die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene, als Seitenstrom aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) und das selektive Lösungsmittel (LM) als Sumpfstrom aus der Extraktivdestillationskolonne (EDK) abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt (C₄) umfassende Strom (C₄H₆), die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene gemeinsam mit dem selektiven Lösungsmittel (LM) als Sumpfstrom aus der Extraktivdestillationskolonne (EDK) abgezogen werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der C₄-Schnitt (C₄) dem ersten Teilbereich (A) der Extraktivdestillationskolonne (EDK) zugeführt, der die Butane umfassende Kopfstrom (C₄H₁₀) aus dem Teilbereich (A) der Extraktivdestillationskolonne (EDK) und der die Butene umfassende Kopfstrom (C₄H₈) aus dem Teilbereich (B) der Extraktivdestillationskolonne (EDK) abgezogen werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle der Extraktivdestillationskolonne (EDK) mit Trennwand (TW) zwei oder mehrere, bevorzugt zwei oder drei thermisch gekoppelte Kolonnen eingesetzt werden.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als selektives Lösungsmittel eine oder mehrere der Substanzen: Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol, N-Methylpyrrolidon (NMP), bevorzugt NMP in wässriger Lösung, eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich der Trennwand der Extraktivdestillationskolonne (EDK) 10 bis 80, bevorzugt 25 theoretische Trennstufen angeordnet sind.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Extraktivdestillationskolonne (EDK) zusätzlich eine Selektivhydrierung in heterogener Katalyse der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt (C₄) zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der aus der Extraktivdestillationskolonne abgezogene Strom (C₄H₆), der die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser als die Butane und Butene löslichen Kohlenwasserstoffe umfasst, einer ersten Destillationskolonne (K I) zugeführt wird, worin er in einen Kopfstrom (K I-K) aufgetrennt wird, umfassend 1,3-Butadien, Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser sowie in einen Sumpfstrom (K I-S), umfassend 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Acetylene sowie gegebenenfalls weitere Schwersieder, wobei der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom (K I-S) der Destillationskolonne (K I) dergestalt geregelt wird, dass er mindestens so hoch ist, dass er die Acetylene außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt und dass der Kopfstrom (KI-K) der ersten Destillationskolonne (K I) in einer zweiten Destillationskolonne (K II) zugeführt und in der zweiten Destillationskolonne (K II) in einen Kopfstrom (K II-K), umfassend Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser und in einen Sumpfstrom (K II-S), umfassend Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sumpfstrom aus der ersten Destillationskolonne und der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne
- 35

einer Reaktivdestillationskolonne zugeführt werden, in der in heterogener Katalyse mit Wasserstoff eine Selektivhydrierung der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird, bei Teilumsatz der Acetylene, unter Erhalt eines Kopfstromes, umfassend 1,3-Butadien, Butane, Butene sowie nicht-hydrierte Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindungen und einen Schwertsieder umfassenden Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.

11. Extraktivdestillationskolonne (EDK) zur Auftrennung eines C_4 -Schnittes (C_4) durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM), dadurch gekennzeichnet, dass in Längsrichtung derselben eine Trennwand (TW) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches (C) angeordnet ist, wobei aus dem ersten Teilbereich (A) ein die Butane umfassender Kopfstrom (C_4H_{10}) aus dem zweiten Teilbereich (B) ein die Butene umfassender Kopfstrom (C_4H_8) und aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) ein die Kohlenwasserstoffe aus dem C_4 -Schnitt (C_4) umfassender Strom (C_4H_6) abgetrennt wird, die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene.
12. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes (C_4H_8), dadurch gekennzeichnet, dass die Weiterverarbeitung in einer Reaktivdestillationskolonne zu einem überwiegend Isobuten umfassenden Strom und einen überwiegend 2-Butene umfassenden Strom erfolgt, wobei in der Reaktivdestillationskolonne 1-Buten- zu 2-Butenen hydroisomerisiert wird und der überwiegend Isobuten umfassende Strom als Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne und der überwiegend 2-Butene umfassende Strom als Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne abgezogen wird.
13. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes (C_4H_8), dadurch gekennzeichnet, dass der die Butene umfassende Strom (C_4H_8) einer selektiven Veretherung des Isobutens und Auftrennung in einen den Isobutenether umfassenden Strom und in einen 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom unterworfen wird und der 1-Buten und die 2-Butene umfassende Strom anschließend durch Gasphasenisomerisierung der 2-Butene zu einem überwiegend 1-Buten umfas-

senden Strom oder durch Hydroisomerisierung des 1-Butens zu einem überwiegend 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet wird.

- 5 14. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes (C_4H_8), dadurch gekennzeichnet, dass die Weiterverarbeitung durch Skelettisomerisierung von 1-Buten und 2-Butenen zu Isobuten erfolgt, wobei ein überwiegend Isobuten umfassender Strom erhalten wird.
- 10 15. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes (C_4H_8), dadurch gekennzeichnet, dass Isobuten abgetrennt und durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butenen umfassenden Strom aufgearbeitet wird.
- 15 16. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes (C_4H_8), dadurch gekennzeichnet, dass Isobuten abgetrennt und durch Hydrierung zu einem überwiegend Isobutan umfassenden Strom weiterverarbeitet wird, der vorzugsweise einem Cracker zugeführt oder durch Skelettisomerisierung zu einem überwiegend n-Butan umfassenden Strom und Dehydrierung desselben zu einem überwiegend 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom weiterverarbeitet wird.
- 20 17. Verfahren zur Weiterverarbeitung des in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltenen, die Butene Isobuten, 1-Buten und 2-Butene umfassenden Stromes (C_4H_8), gekennzeichnet durch eine selektive Dimerisierung des Isobutens zu den entsprechenden C_8 -Kohlenwasserstoffen und eine nachfolgende destillative Auftrennung in einen 1-Buten und 2-Butene umfassenden Strom und einen die C_8 -Kohlenwasserstoffe umfassenden Strom.
- 25

FIG. 1

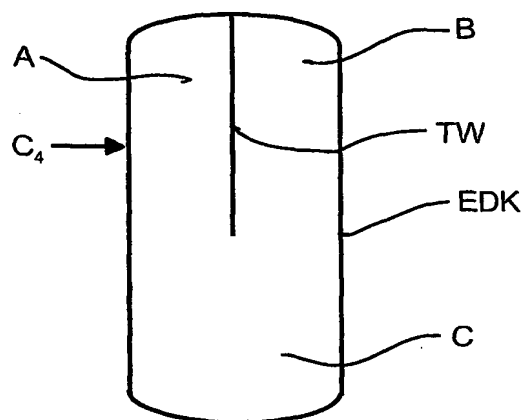
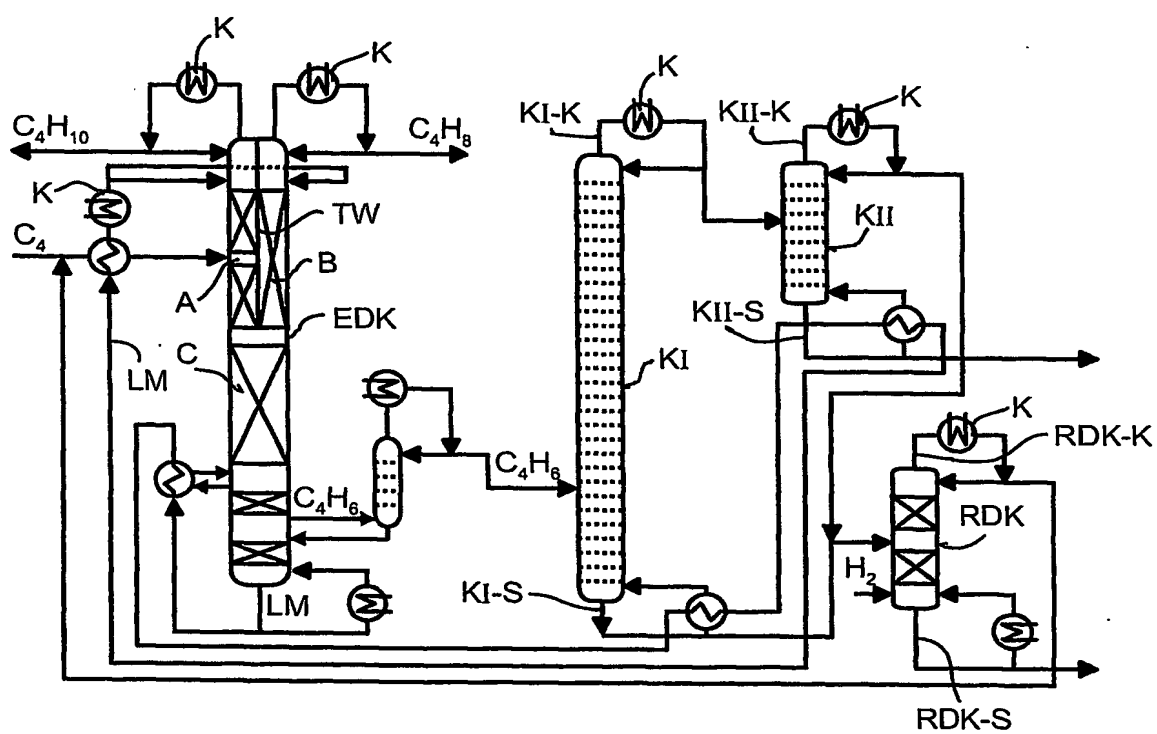


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internati Application No
 PCT 03/07991

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C7/08 B01D3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 101 05 660 A (BASF AG) 14 August 2002 (2002-08-14) cited in the application	11
Y	paragraphs '0013!', '0023!'; claims 1, 13-16	1-10
X	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15 November 2001 (2001-11-15)	11
Y	paragraphs '0010!', '0023!', '0026!', '0030!'; claims 1-3, 5	1-10
Y	DE 198 18 810 A (BASF AG) 28 October 1999 (1999-10-28) cited in the application the whole document	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2003

Date of mailing of the international search report

03/12/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/ 3/07991

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 137 023 A (CHODORGE JEAN-ALAIN ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 2, line 51 -column 3, line 2 column 9, line 65 -column 10, line 2; claim 1	12,14
X	US 2002/087040 A1 (DI GIROLAMO MARCO ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) paragraphs '0008!', '0015!', '0016!', '0031!'-'0048!', '0061!'; claim 1	16,17
X	EP 0 667 329 A (ENICHEM SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 16 August 1995 (1995-08-16) page 2, line 57 -page 3, line 8 page 5, line 24 - line 28; claim 1	13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International

Application No

PCT/EP 03/07991

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10105660	A	14-08-2002	DE 10105660 A1	14-08-2002
			CA 2437396 A1	15-08-2002
			CZ 20032156 A3	12-11-2003
			WO 02062733 A1	15-08-2002
DE 10022465	A	15-11-2001	DE 10022465 A1	15-11-2001
			AU 6741901 A	20-11-2001
			CA 2408325 A1	07-11-2001
			CN 1433392 T	30-07-2003
			CZ 20023681 A3	16-04-2003
			WO 0185656 A1	15-11-2001
			EP 1282586 A1	12-02-2003
			HU 0302011 A2	29-09-2003
			US 2003181772 A1	25-09-2003
DE 19818810	A	28-10-1999	DE 19818810 A1	28-10-1999
			AT 243178 T	15-07-2003
			AU 754468 B2	14-11-2002
			AU 3606099 A	16-11-1999
			BR 9909926 A	26-12-2000
			CA 2330137 A1	04-11-1999
			CN 1298375 T	06-06-2001
			DE 59906010 D1	24-07-2003
			DK 1076638 T3	14-07-2003
			WO 9955647 A1	04-11-1999
			EP 1076638 A1	21-02-2001
			HU 0102611 A2	28-04-2003
			JP 2003524585 T	19-08-2003
			TW 461883 B	01-11-2001
			US 6337429 B1	08-01-2002
US 6137023	A	24-10-2000	FR 2757506 A1	26-06-1998
			DE 69711579 D1	08-05-2002
			DE 69711579 T2	18-07-2002
			EP 0850903 A1	01-07-1998
			ES 2175308 T3	16-11-2002
			JP 10231256 A	02-09-1998
US 2002087040	A1	04-07-2002	NL 1019331 C2	26-11-2002
			NL 1019331 A1	14-05-2002
EP 0667329	A	16-08-1995	IT 1276317 B1	28-10-1997
			IT 1271091 B	26-05-1997
			CA 2141767 A1	12-08-1995
			CN 1113484 A	20-12-1995
			EP 0667329 A1	16-08-1995
			FI 950601 A	12-08-1995
			HU 71627 A2	29-01-1996
			NO 950476 A	14-08-1995
			RU 2101274 C1	10-01-1998
			US 5563299 A	08-10-1996

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internat. : Aktenzeichen

PCT/ 3/07991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C/08 B01D3/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 101 05 660 A (BASF AG) 14. August 2002 (2002-08-14) in der Anmeldung erwähnt	11
Y	Absätze '0013!', '0023!'; Ansprüche 1,13-16	1-10
X	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15. November 2001 (2001-11-15)	11
Y	Absätze '0010!', '0023!', '0026!', '0030!'; Ansprüche 1-3,5	1-10
Y	DE 198 18 810 A (BASF AG) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internatid : Aktenzeichen
PCT/ 3/07991

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 137 023 A (CHODORGE JEAN-ALAIN ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Spalte 2, Zeile 51 -Spalte 3, Zeile 2 Spalte 9, Zeile 65 -Spalte 10, Zeile 2; Anspruch 1	12,14
X	US 2002/087040 A1 (DI GIROLAMO MARCO ET AL) 4. Juli 2002 (2002-07-04) Absätze '0008!', '0015!', '0016!', '0031!'-'0048!', '0061!; Anspruch 1	16,17
X	EP 0 667 329 A (ENICHEM SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 16. August 1995 (1995-08-16) Seite 2, Zeile 57 -Seite 3, Zeile 8 Seite 5, Zeile 24 - Zeile 28; Anspruch 1	13,14

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationaler Kennzeichen

PCT/EP 03/07991

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10105660	A	14-08-2002	DE 10105660 A1 14-08-2002
		CA 2437396 A1 15-08-2002	
		CZ 20032156 A3 12-11-2003	
		WO 02062733 A1 15-08-2002	
DE 10022465	A	15-11-2001	DE 10022465 A1 15-11-2001
		AU 6741901 A 20-11-2001	
		CA 2408325 A1 07-11-2001	
		CN 1433392 T 30-07-2003	
		CZ 20023681 A3 16-04-2003	
		WO 0185656 A1 15-11-2001	
		EP 1282586 A1 12-02-2003	
		HU 0302011 A2 29-09-2003	
		US 2003181772 A1 25-09-2003	
DE 19818810	A	28-10-1999	DE 19818810 A1 28-10-1999
		AT 243178 T 15-07-2003	
		AU 754468 B2 14-11-2002	
		AU 3606099 A 16-11-1999	
		BR 9909926 A 26-12-2000	
		CA 2330137 A1 04-11-1999	
		CN 1298375 T 06-06-2001	
		DE 59906010 D1 24-07-2003	
		DK 1076638 T3 14-07-2003	
		WO 9955647 A1 04-11-1999	
		EP 1076638 A1 21-02-2001	
		HU 0102611 A2 28-04-2003	
		JP 2003524585 T 19-08-2003	
		TW 461883 B 01-11-2001	
		US 6337429 B1 08-01-2002	
US 6137023	A	24-10-2000	FR 2757506 A1 26-06-1998
		DE 69711579 D1 08-05-2002	
		DE 69711579 T2 18-07-2002	
		EP 0850903 A1 01-07-1998	
		ES 2175308 T3 16-11-2002	
		JP 10231256 A 02-09-1998	
US 2002087040	A1	04-07-2002	NL 1019331 C2 26-11-2002
		NL 1019331 A1 14-05-2002	
EP 0667329	A	16-08-1995	IT 1276317 B1 28-10-1997
		IT 1271091 B 26-05-1997	
		CA 2141767 A1 12-08-1995	
		CN 1113484 A 20-12-1995	
		EP 0667329 A1 16-08-1995	
		FI 950601 A 12-08-1995	
		HU 71627 A2 29-01-1996	
		NO 950476 A 14-08-1995	
		RU 2101274 C1 10-01-1998	
		US 5563299 A 08-10-1996	